

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-18986

(P2009-18986A)

(43) 公開日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 10/12 (2006.01)	C03C 10/12	3K051
C03B 32/02 (2006.01)	C03B 32/02	4G015
F24C 15/10 (2006.01)	F24C 15/10 B	4G062
H05B 6/12 (2006.01)	H05B 6/12 305	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-152930 (P2008-152930)	(71) 出願人	000232243
(22) 出願日	平成20年6月11日 (2008.6.11)		日本電気硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-154614 (P2007-154614)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(32) 優先日	平成19年6月12日 (2007.6.12)	(72) 発明者	橋部 吉夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
特許法第30条第1項適用申請有り 平成20年4月8日 http://www.scientific.net/O-87849-387-5/381/			気硝子株式会社内
		(72) 発明者	姫井 裕助
			滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
			気硝子株式会社内
		(72) 発明者	坂本 明彦
			滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
			気硝子株式会社内
		Fターム(参考)	3K051 AB02 CD44
			4G015 EA02
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 結晶化ガラス物品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】熱衝撃性を保持しつつ各種の装飾材料に必要な特性を向上させ、かつ外観として高級感があり優れた意匠性を付与することが可能な結晶化ガラス物品とその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体を集積し、熱処理により融着一体化かつ結晶化させてなる結晶化ガラス物品であって、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶を20～70重量%含有することを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性ガラス小体を集積し、熱処理により融着一体化かつ結晶化させてなる結晶化ガラス物品であって、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶を20～70質量%含有することを特徴とする結晶化ガラス物品。

【請求項 2】

30～380℃における線熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 3】

ガラス転移温度が600℃以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 4】

結晶の一部として、ガーナイト ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 結晶を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 5】

結晶性ガラス小体が、質量%で、 SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 14～30%、 Li_2O 1.5～5%、 K_2O 1～10%、 TiO_2 0～5%、 ZrO_2 0～4%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0～7%、 ZnO 0～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～2.5%、 BaO 0～8%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～2%、 P_2O_5 0～0.8%の組成を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 6】

結晶性ガラス小体が、質量%で、 SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 14～30%、 Li_2O 1.5～5%、 K_2O 1～10%、 TiO_2 1～5%、 ZrO_2 0～4%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 2.5～7%、 ZnO 0～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～2.5%、 BaO 0～3%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～2%、 P_2O_5 0～0.8%の組成を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 7】

結晶性ガラス小体100質量部に対して、3質量部以下の金属酸化物粉末又は無機顔料粉末を付着させてなる結晶性ガラス小体を用い、融着した各結晶化ガラス小体の界面に金属酸化物粉末又は無機顔料粉末からなる着色層を現出させてなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 8】

結晶性ガラス小体の少なくとも一部が、組成中に着色成分を5質量%以下含有することにより、着色結晶化ガラス部分を設けてなることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 9】

結晶性ガラス小体を集積し、熱処理により融着一体化させてなる結晶化ガラス物品であって、30～380℃における線熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする結晶化ガラス物品。

【請求項 10】

調理器用トッププレートまたは厨房設備装飾材に用いられることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれかに記載の結晶化ガラス物品を製造するための方法であって、耐火性型枠に結晶性ガラス小体を集積し、結晶性ガラス小体の軟化点以上の温度で熱処理を行い、融着一体化かつ結晶化させることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、調理器用ガラストッププレート、特にガスコンロのガラストッププレートや厨房設備の天板等の装飾材に用いることができ、かつ優れた意匠性を付与することが可能な結晶化ガラス物品とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、装飾材に用いる結晶化ガラス物品として、熱的耐久性、化学的耐久性、機械的強度等の特性に優れており、天然石、陶板、タイルとは異なる新しい外観を呈するデザインが追求されている。このような意匠性の多様化に伴って、種々の外観を呈する装飾材料が開発、提案されている。

10

【0003】

例えば、特許文献1には、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形しながら結晶が析出する結晶性ガラス小体の界面に無機顔料を付着させ、熱処理をすることにより融着一体化させ結晶を析出させると共に、各ガラス小体界面に着色層を現出させてなる結晶化ガラス物品が開示されている。又、特許文献2には、軟化点より高い温度で熱処理すると軟化変形しながら結晶が析出する板状結晶性ガラスの表面に異色の同材質のガラス小体を散在させることにより、熱処理後に融着一体化させてなる模様入り結晶化ガラスが開示されている。更に、特許文献3には、黒色低膨張結晶化ガラスの表面に無機着色顔料を含むホウ珪酸ガラスフリットの装飾被膜を形成させてなる装飾低膨張結晶化ガラス板が開示されている。

20

【特許文献1】特開平1-157432号公報

【特許文献2】特開平2-92840号公報

【特許文献3】特開平9-183631号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に開示されている着色結晶化ガラスは、ガラス表面から結晶が析出する、いわゆる表面結晶化ガラスであり、軟化点以上で熱処理を行うと軟化しながら結晶が析出する結晶性ガラスの界面に、無機顔料が結晶性ガラスを覆う形で存在することとなり、得られる結晶化ガラスの表面粗度が大きくなりやすくと同時に、線熱膨張係数が $60 \times 10^{-7} / K$ 以上を示す。

30

【0005】

又、特許文献2の模様入り結晶化ガラス物品は、ガラスの内部から結晶が析出する、いわゆる体積結晶化ガラスからなり、無機顔料を添加しないため、熱処理時に結晶性ガラスの流動性を低下させることはないが、得られる結晶化ガラスの線熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} / K$ 以上を示す。このように、特許文献1及び2に記載の結晶化ガラス物品は高い線熱膨張係数を有するため、ガスコンロのトッププレートや厨房関係の天板など、加熱に伴う熱的耐久性が不十分であり、破損問題が発生するおそれがある。

【0006】

特許文献3に記載の結晶化ガラス物品は、熱的耐久性は問題ないが、絵付けによる装飾であるために絵付け部の剥がれの問題が生じやすい。又、ガラス表面の反射率が低いために厨房器具としては明るさに乏しく、意匠性にも乏しい。

40

【0007】

以上のように、機械的強度、化学的耐久性、熱的耐久性を兼ね備え、かつ従来にない更に新規な外観デザインを呈する結晶化ガラス物品が要求されている。そこで、本発明は、上記の事情に着目し、熱衝撃性を保持しつつ各種の装飾材料に必要な特性を向上させ、かつ外観として高級感があり優れた意匠性を付与することが可能な結晶化ガラス物品とその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

本発明者等は、鋭意検討の結果、結晶性ガラス小体を熱処理により融着一体化かつ結晶化させることにより得られる結晶化ガラス物品において、線熱膨張係数低下に対する寄与が大きい特定の結晶を含有させることにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明として提案するものである。

【0009】

即ち、第一に、本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体を集積し、熱処理により融着一体化かつ結晶化させてなり、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶を20～70質量％含有することを特徴とする。本発明の結晶化ガラス物品は、結晶化処理により $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の析出結晶量を20～70質量％としたものであり、熱的耐久性や機械的強度、化学的耐久性が損なわれず、かつ表面平滑性と適度な表面光沢性を持つ外観を呈するために、調理器用トッププレート、特にガスコンロトッププレート、厨房器具天板、テーブルトップ等の厨房設備装飾材や、その他の各種内外装材として好適なものとなる。又、各結晶性ガラス小体を、それらの界面にて互いに融着一体化させてなるものであるため、後述するように、各ガラス小体界面に着色層を設けたり、ガラス自体を着色させたりすることにより、種々の外観を呈する意匠性に優れた結晶化ガラス物品とすることが可能となる。

10

【0010】

第二に、本発明の結晶化ガラス物品は、30～380℃における線熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする。ここで、結晶化ガラスの30～380℃における線熱膨張係数はディラトメータを用いて測定した値を指す。

20

【0011】

第三に、本発明の結晶化ガラス物品は、ガラス転移温度が600℃以上であることを特徴とする。ここで、結晶化ガラスのガラス転移温度はディラトメータを用いて測定した値をいう。

【0012】

第四に、本発明の結晶化ガラス物品は、結晶の一部として、ガーナイト($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)結晶を含有することを特徴とする。本発明の結晶化ガラス物品においては、後述するように、結晶性ガラス小体に金属酸化物粉末又は無機顔料粉末を付着させることにより、各結晶化ガラス小体界面に着色層を設けることが可能となるが、析出結晶の一部として、ガーナイト結晶を含有することによって、金属酸化物粉末又は無機顔料粉末が少量析出するガーナイト結晶に固溶し、個々の結晶化ガラス小体の界面における着色層が鮮明に現出しやすくなり、意匠性に優れたものとすることができる。

30

【0013】

第五に、本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体が、質量％で、 SiO_2 55～72％、 Al_2O_3 14～30％、 Li_2O 1.5～5％、 K_2O 1～10％、 TiO_2 0～5％、 ZrO_2 0～4％、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0～7％、 ZnO 0～10％、 MgO 0～2.5％、 CaO 0～2.5％、 BaO 0～8％、 B_2O_3 0～7％、 Na_2O 0～2％、 P_2O_5 0～0.8％の組成を含有することを特徴とする。該組成を有する結晶性ガラス小体は、互いに融着一体化可能な程度の流動性を有し、かつβ-石英固溶体やβ-スポジュメン固溶体等の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶を主結晶として析出するため、焼成により低膨張結晶化ガラスを得ることが可能となり、高い耐熱性を有するとともに薄板化しやすい。又、この結晶性ガラス小体は熱処理を行うことにより、ガラス小体の内部から結晶が析出するために、表面から結晶が析出する結晶性ガラスよりも表面平滑性が向上し、結晶性ガラス小体の界面に発生しやすい気泡の発生も少ない。更に、前述したように、結晶としてガーナイト結晶を少量析出させることにより、金属酸化物粉末又は無機顔料粉末がガーナイト結晶に固溶し、個々の結晶化ガラス小体の表面のみを着色させ着色模様を鮮明に現出させることができる。

40

【0014】

第六に、本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体が、質量％で、 SiO_2 55～72％、 Al_2O_3 14～30％、 Li_2O 1.5～5％、 K_2O 1～10％

50

、 TiO_2 1～5%、 ZrO_2 0～4%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 2.5～7%、 ZnO 0～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～2.5%、 BaO 0～3%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O 0～2%、 P_2O_5 0～0.8%の組成を含有することを特徴とする。

【0015】

第七に、本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体100質量部に対して、3質量部以下の金属酸化物粉末又は無機顔料粉末を付着させてなる結晶性ガラス小体を用い、融着した各結晶化ガラス小体の界面に金属酸化物粉末又は無機顔料粉末からなる着色層を現出させてなることを特徴とする。結晶性ガラス小体表面に金属酸化物粉末又は無機顔料粉末を付着させ、加熱処理により融着一体化することにより、得られる結晶化ガラス物品において、各ガラス小体の界面に金属酸化物粉末又は無機顔料粉末からなる着色層を現出させ、意匠性に優れた網目模様を呈することができる。

10

【0016】

第八に、本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体の少なくとも一部が、組成中に着色成分を5質量%以下含有することにより、着色結晶化ガラス部分を設けてなることを特徴とする。このように結晶性ガラス組成に着色成分を含有させることにより、着色ガラスをベースとした結晶化ガラス物品を得ることができる。特に、組成に着色成分を含有する結晶性ガラス小体と着色成分を含有しない結晶性ガラスを混合して用いることにより、着色部分と非着色部分が混在した斑模様を呈することが可能となる。

【0017】

第九に、本発明の結晶化ガラス物品は、別の形態として、結晶性ガラス小体を集積し、熱処理により融着一体化させてなり、 $30 \sim 380^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする。本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体を融着一体化させてなるものであるため、前述したように、各ガラス小体界面に着色層を設けたり、ガラス自体を着色させたりすることにより、種々の外観を呈する意匠性に優れた結晶化ガラス物品とすることが可能であると同時に、 $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下という非常に低い線熱膨張係数を有する。したがって、本発明の結晶化ガラス物品は、意匠性に優れた調理器用トッププレート、特にガスコンロトッププレート、厨房器具天板、テーブルトップ等の厨房設備装飾材や、その他の各種内外装材として好適に用いることができる、従来にはない新規な結晶化ガラス物品である。

20

30

【0018】

第十に、本発明の結晶化ガラス物品は、調理器用トッププレート又は厨房設備装飾材に用いられることを特徴とする。

【0019】

第十一に、本発明は前記のいずれかに記載の結晶化ガラス物品を製造するための方法に関し、耐火性型枠に結晶性ガラス小体を集積し、結晶性ガラス小体の軟化点以上の温度で熱処理を行い、融着一体化かつ結晶化させることを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の結晶化ガラス物品は、結晶性ガラス小体を集積し、熱処理により融着一体化かつ結晶化させてなり、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶を特定量析出させてなるものである。

40

【0021】

本発明の結晶化ガラス物品において、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の含有量は20～70質量%であり、30～60質量%であることが好ましい。結晶の含有量が20質量%未満の場合は、得られる結晶化ガラス物品の線熱膨張係数が大きくなる傾向があり、本発明が目標とする耐熱性が得られなくなる。一方、析出の含有量が70質量%を超えると、結晶性ガラス小体の焼成温度が例えば 1300°C 以上といった高温になりやすく通常の焼成炉に適さなくなる、平滑な板状製品が得られなくなるといった問題が生じやすい。又、後述するように、再加熱による軟化が生じにくくなり、曲げ加工などの軟化加工

50

が困難になりやすい。

【0022】

本発明の結晶化ガラス物品の線熱膨張係数は $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることが好ましく、 $20 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることがより好ましい。例えば、ガスレンジガラストップにおいてガスフレームの影響により最も高温になるバーナー口の温度は 200°C 以上になる。そのために、バーナー口から離れた低温のガラストッププレート外周に引張り応力が発生し破損にいたる。結晶化ガラス物品の線熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ より大きいと、その発生応力が約 30 MPa 以上となり破損の確率が大きくなる。結晶化ガラス物品の線熱膨張係数を $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ より小さくすることにより、ガラストッププレート外周に発生する応力が結晶化ガラス物品の破壊許容応力以下になり、熱による破損が起こりにくくなる。なお、下限については特に限定されないが、低すぎる場合は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶量が過剰となり、ガラスの流動を阻害する傾向があるため、現実的には $0 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上、更には $5 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上である。

10

【0023】

本発明の結晶化ガラス物品のガラス転移温度は、好ましくは 600°C 以上、より好ましくは 620°C 以上である。ガラス転移温度が 600°C 未満であると、ガラス相の粘性が低くなりすぎ、熱処理後の発泡が生じやすく、熱処理温度の制御が困難になる傾向がある。上限は特に限定されないが、曲げ加工の必要性を考慮すると、 800°C 以下、さらには 700°C 以下であることが好ましい。

【0024】

ところで、本発明の結晶化ガラス物品は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶と残存マトリクスガラスから構成されるが、両者の平均線熱膨張係数の差が所定値よりも大きい結晶化ガラス、具体的にはマトリクスガラスと $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の $30 \sim 380^\circ\text{C}$ における平均線熱膨張係数の差が $35 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上であることが好ましい。集積法では、結晶性ガラス小体を軟化、流動させる必要があり、このため結晶量を低減させる必要がある。しかしながら、結晶量を低減させると、結晶化ガラス物品の線熱膨張係数が増大する傾向がある。そこで、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶とマトリクスガラスの平均線熱膨張係数の差を所定値よりも大きくすることにより、後述するように、理論値より低い線熱膨張係数を有する結晶化ガラス物品とすることができる。また、結晶化ガラス物品を、再加熱によって軟化させやすくなり、所望の形状に曲げ加工を施すことが可能となる。このような特性を示すメカニズムは次のように説明される。

20

30

【0025】

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶は、異方的な熱膨張特性を有する、即ち結晶軸によって線熱膨張係数が異なることが知られている。そのため、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶を含有する結晶化ガラスでは、結晶化処理の冷却過程において、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の負膨張軸側と正膨張を有するマトリクスガラスとの界面にせん断応力が発生する。それに伴って、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶とマトリクスガラス界面に空隙が生じる。当該空隙により、結晶化ガラスにおけるマトリクスガラスおよび $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の正膨張の寄与が低減され、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の負膨張軸の寄与が強調される。この効果は、マトリクスガラスと $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数の差が大きい程（あるいは、マトリクスガラスの平均線熱膨張係数と $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の負膨張軸線熱膨張係数の差が大きい程）顕著である。

40

【0026】

一般的に、結晶化ガラスの線熱膨張係数は、結晶及びマトリクスガラス各々の平均線熱膨張係数と体積分率によって加成的に決定されるが、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶とマトリクスガラスの平均線熱膨張係数の差を所定値よりも大きくすることにより、加成則から予測される線熱膨張係数よりも低い線熱膨張係数を有する結晶化ガラスを得ることが可能となる。

【0027】

50

具体的には、本発明の結晶化ガラス物品において、マトリクスガラスと $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の $30\sim 380^\circ\text{C}$ における平均線熱膨張係数の差は、好ましくは $35\times 10^{-7}/\text{K}$ 以上、より好ましくは $40\times 10^{-7}/\text{K}$ 以上、さらに好ましくは $50\times 10^{-7}/\text{K}$ 以上である。該平均線熱膨張係数の差が $35\times 10^{-7}/\text{K}$ 未満である場合、マトリクスガラスと $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶粒子の界面に発生する応力が小さすぎて界面に空隙が形成されにくくなる。その結果、結晶化ガラス物品の線熱膨張係数が低下しにくくなる。なお、上限については特に限定されないが、マトリクスガラスと $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数の差が大きすぎる場合は、熱による破損が発生しやすくなる、又、結晶粒子とマトリクスガラスの界面においてクラックが発生しやすくなり、結晶化ガラス物品の機械的強度が低下する傾向があるため、現実的には $70\times 10^{-7}/\text{K}$ 以下であることが好ましい。

10

【0028】

なお、本発明の結晶化ガラス物品において、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の $30\sim 380^\circ\text{C}$ における平均線熱膨張係数は、好ましくは $-80\times 10^{-7}\sim 15\times 10^{-7}/\text{K}$ 、より好ましくは $-50\sim 5\times 10^{-7}/\text{K}$ であることが好ましい。ここで、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数は、当該 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の体積膨張係数を3で除することにより算出される。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数が $-80\times 10^{-7}/\text{K}$ 未満である場合、結晶粒子とマトリクスガラスの界面に発生する応力が大きくなりすぎて、界面にクラックが発生しやすくなり、その結果、結晶化ガラス物品の機械的強度が低下する傾向がある。一方、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数が $15\times 10^{-7}/\text{K}$ を超える場合、結晶粒子とマトリクスガラスの界面に発生する応力が小さすぎて、両者の界面に空隙が形成されにくくなり、結果として、結晶化ガラス物品の線熱膨張係数が低下しにくくなる。

20

【0029】

本発明の結晶化ガラス物品において、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶粒子の平均粒径は、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上である。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合、結晶粒子とマトリクスガラスの界面に発生する応力の影響が小さくなり、結晶粒子とマトリクスガラスの界面に空隙が形成されにくくなる傾向がある。そのため、結晶化ガラスの線熱膨張係数が低下しにくくなる。なお、上限については特に限定されないが、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶粒子の平均粒径が大きすぎる場合は、結晶粒子とマトリクスガラスの界面においてクラックが発生しやすくなり、結晶化ガラス物品の機械的強度が低下する傾向があるため、現実的には $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

30

【0030】

本発明の結晶化ガラス物品の屈伏温度は、好ましくは 850°C 以下、より好ましくは 800°C 以下である。結晶化ガラス物品の屈伏温度が 850°C を超える場合、再加熱による軟化が生じにくくなるため、曲げ加工などの軟化加工の精度が低下しやすくなる。ここで、結晶化ガラスの屈伏温度はディラトメータを用いて測定した値をいう。

【0031】

前述したように、結晶化ガラス物品における析出結晶の一部として、ガーナイト結晶を含有することによって、着色層として用いる金属酸化物粉末又は無機顔料粉末が少量析出するガーナイト結晶に固溶させることができる。結晶化ガラス物品におけるガーナイト結晶の含有量は、着色層を鮮明に現出させるために、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましい。ただし、過剰に析出すると $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の析出が抑制され、結晶化ガラス物品の線熱膨張係数が大きくなる傾向があるため、6質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、4質量%であることが更に好ましい。

40

【0032】

本発明における結晶性ガラス小体は、熱処理により互いに融着一体化可能な程度の流動

50

性を有し、 β -石英固溶体や β -スポジュメン固溶体を主結晶として析出する $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶性ガラスが好適である。以下、この系の結晶性ガラスについて説明する。

【0033】

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶性ガラスの場合、上述の特性を得るためには、質量%で、 SiO_2 55~72%、 Al_2O_3 14~30%、 Li_2O 1.5~5%、 K_2O 1~10%、 TiO_2 0~5%、 ZrO_2 0~4%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0~7%、 ZnO 0~10%、 MgO 0~2.5%、 CaO 0~2.5%、 BaO 0~8%、 B_2O_3 0~7%、 Na_2O を0~2%、 P_2O_5 0~0.8%の組成を有するものを使用することが好ましい。

10

【0034】

また、より好ましい組成は、質量%で、 SiO_2 55~72%、 Al_2O_3 14~30%、 Li_2O 1.5~5%、 K_2O 1~10%、 TiO_2 1~5%、 ZrO_2 0~4%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 2.5~7%、 ZnO 0~10%、 MgO 0~2.5%、 CaO 0~2.5%、 BaO 0~3%、 B_2O_3 0~7%、 Na_2O を0~2%、 P_2O_5 0~0.8%で表される。

【0035】

各成分の含有量をこのように限定した理由は次の通りである。

【0036】

SiO_2 はガラスの主たる構成成分であると共に結晶成分でもあり、その含有量は55~72%であることが好ましく、60~70%であることがより好ましい。 SiO_2 の含有量が55%よりも少ないと結晶の析出が不安定になる。一方、 SiO_2 の含有量が72%よりも多いと結晶化ガラスの軟化点が高くなり流動性が低下するとともに、ガラス溶融時の溶融性が悪くなりガラスの成形が困難になる。又、再加熱による軟化加工が困難になる傾向がある。さらに、マトリクスガラスの線熱膨張係数が低下して $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数との差が小さくなり、両者の界面に発生する応力が小さすぎて空隙が形成されにくくなる。その結果、結晶化ガラスの線熱膨張係数が低下しにくくなる。

20

【0037】

Al_2O_3 も結晶構成成分であり、その含有量は14~30%であることが好ましく、16~25%であることがより好ましい。 Al_2O_3 の含有量が14%よりも少ないと、結晶が粗大化して、得られる結晶化ガラス物品の表面平滑性が悪化したり、結晶化ガラス物品の機械的強度が低下する傾向がある。一方、 Al_2O_3 の含有量が30%より多くなると、ガラスの溶融性が低下するだけではなく、液相温度が高くなりすぎてガラス成形時に失透が発生しやすくなる。

30

【0038】

Li_2O は結晶の構成成分として必須であり、その含有量は1.5~5%であることが好ましく、1.8~3.5%であることがより好ましい。 Li_2O の含有量が1.5%よりも少ないと、均一な $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶が得難くなり結晶化ガラスとして不安定になりやすい。一方、 Li_2O の含有量が5%より多くなると、結晶性が強くなりすぎて流動性が低下し、得られる結晶化ガラス物品の平滑性が得難くなる。又、結晶化度が高くなりすぎて結晶化ガラス物品が再加熱により軟化しにくくなり、曲げ加工などの軟化加工が困難になる傾向がある。

40

【0039】

K_2O は結晶性を制御するための必須成分であり、かつガラス相の割合を調整することにより軟化点を調整し、流動性に影響を与える。 K_2O の含有量は1~10%であることが好ましく、2~7%であることがより好ましい。 K_2O の含有量が1%未満であると、結晶性が強くなり過ぎ流動性が悪化する傾向がある。又、結晶化ガラス物品の結晶化度が高くなりすぎて、再加熱による軟化加工性が悪化する傾向がある。一方、 K_2O の含有量が10%を超えると、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の析出が抑制されるため、

50

結晶化ガラスとなり難くなる。

【0040】

TiO_2 と ZrO_2 は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶析出の際に核となる物質で、結晶を細かく析出させる作用と、結晶が安定して析出する作用を有する。結晶性ガラスに TiO_2 と ZrO_2 のいずれか、又はその両者を加えた場合、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶とともにルチル結晶 (TiO_2)、ジルコニア結晶 (ZrO_2)、又はジルコニウムチタネート結晶 (ZrTiO_4) が析出する。これらの結晶は、いずれも $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶及びマトリクスガラスと比較して高屈折率であるため、白色度の高い結晶化ガラス物品とすることができる。 TiO_2 の含有量は、0～5%であることが好ましく、1～4であることがより好ましく、1.5～4%であることがさらに好ましい。 ZrO_2 の含有量は、0～4%であることが好ましく、1～2.5%であることがより好ましい。又、両者の合計含有量が0～7%であることが好ましく、2.5～7%であることがより好ましい。両者の合計が7%を超えるか、或いはそれぞれ単独で上記の範囲の上限を超えると結晶化速度が速くなり過ぎてガラスが失透し易くなり、結晶化時に流動性を阻害しやすくなる。なお、両者の合計が2.5%より少ないと緻密な結晶が安定して析出し難くなる。一方、 TiO_2 及び ZrO_2 を含有しない場合、前記の高屈折率結晶が析出しないために、透光性を有する結晶化ガラス物品が得られる。

【0041】

ZnO はガーナイト結晶の構成成分であり、結晶性ガラスに ZnO を加えた場合、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶とともにガーナイト結晶 (ZnAl_2O_4) が析出する。ガーナイト結晶は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶及びマトリクスガラスと比較して高屈折率であるため、白色度の高い結晶化ガラスを得ることができる。又、ガーナイト結晶に固溶し得る金属酸化物粉末又は無機顔料粉末からなる層をガラス表面に設けることによって着色の鮮明な結晶化ガラスを得ることができる。 ZnO の含有量は0～10%であることが好ましく、1～10%であることがより好ましく、2～6%であることが更に好ましい。 ZnO の含有量が10%より多くなると、ガーナイト結晶の析出が多くなりすぎて主結晶である $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶が析出し難くなり、結晶化後の線熱膨張係数が大きくなりやすくなる。一方、ガーナイト結晶が析出させ着色効果が得るためには、 ZnO の含有量を1%以上、さらには2%以上とすることが好ましい。なお、 ZnO を加えない場合、ガーナイト結晶が析出しないために、透光性を有する結晶化ガラスが得られる。

【0042】

MgO 、 CaO 、 BaO 、 B_2O_3 及び Na_2O はいずれも結晶性ガラスの軟化点を低下させるのに有効な成分であるが、前記範囲を超えると所望の結晶が析出し難くなる。なお、前記効果を得るためには、これらの成分のうち少なくとも1種を1%以上含有することが好ましい。

【0043】

P_2O_5 は結晶を細かくする作用を有するが、0.8%よりも多くなると失透性が強くなる。下限は特に限定されないが、前記効果を得るためには、0.1%以上含有することが好ましい。

【0044】

なお、これ以外に、清澄剤として SnO_2 を0～1%、好ましくは0.1～0.5%加えることもできる。又、その他の清澄剤として As_2O_3 、 Sb_2O_3 を、清澄剤の含量が5%を超えない範囲で加えることもできる。

【0045】

なお、前記結晶性ガラス小体を熱処理により融着一体化して得られる本発明の結晶化ガラス物品は、質量%で、 SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 14～30%、 Li_2O 1.5～5%、 K_2O 1～10%、 TiO_2 0～5%、 ZrO_2 0～4%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0～7%、 ZnO 0～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～2.5%、 BaO 0～8%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O を0～2%、 P_2O_5 0

10

20

30

40

50

～0.8%の組成を有することが好ましい。各成分の割合をこのように限定した理由は前記と同様である。

【0046】

より好ましい組成は、質量%で、 SiO_2 55～72%、 Al_2O_3 14～30%、 Li_2O 1.5～5%、 K_2O 1～10%、 TiO_2 1～5%、 ZrO_2 0～4%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 2.5～7%、 ZnO 0～10%、 MgO 0～2.5%、 CaO 0～2.5%、 BaO 0～3%、 B_2O_3 0～7%、 Na_2O を0～2%、 P_2O_5 0～0.8%で表される。

【0047】

本発明の結晶化ガラス物品において、着色層を現出させるために用いられる金属酸化物粉末又は無機顔料粉末の添加量は、結晶性ガラス小体100質量部に対して、3質量部以下であることが好ましく、1質量部以下であることがより好ましい。金属酸化物粉末又は無機顔料粉末の添加量が3質量部を超えると、結晶性ガラス小体の流動が阻害され、各結晶性ガラス小体の融着が不十分となり気泡が残存し、結果として、得られる結晶化ガラス物品の強度に劣る傾向がある。又、得られる結晶化ガラス物品の表面粗度が大きくなりやすい。下限については特に限定されないが、鮮明な着色層を現出させるために0.01質量部以上とすることが好ましく、0.05質量部以上とすることがより好ましい。

【0048】

金属酸化物粉末としては、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化バナジウム等が用いられる。これらは微量のガーナイト結晶に固着することにより、酸化コバルトは青色、酸化ニッケルは緑色、酸化鉄は褐色、酸化バナジウムは黄褐色をそれぞれ発色する。

【0049】

無機顔料粉末としては、 Zr-Si-Fe （淡赤褐色）、 Zr-Si-Pr （淡黄色）、 Zr-Si-V （淡青色）等のジルコン系顔料、 Zn-Cr-Ni-Al （ブラウン色）、 Al-Co-Zn （青色）、 Fe-Cr-Zn （濃ブラウン色）等のスピネル系顔料を用いることができる。

【0050】

これらの金属酸化物粉末及び無機顔料粉末は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることも可能である。

【0051】

本発明の結晶化ガラス物品において、結晶性ガラス小体の着色のために用いられる着色成分の含有量は、結晶性ガラス組成中に5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。着色成分の含有量が5質量%を超えると、得られる結晶化ガラス物品の着色の度合いが強くなりすぎ風合いを損なう、ガラス組成におけるその他の成分の含有量が相対的に減少するため、得られる結晶化ガラス物品の各物性に影響を与える、結晶量の低下により線熱膨張係数が上昇する、などの問題が生じる傾向がある。下限については、特に限定されないが、十分な着色の効果を得るために0.01質量%以上とすることが好ましい。

【0052】

着色成分としては、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化バナジウム等が用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることも可能である。

【0053】

なお、組成に着色成分を含有する結晶性ガラス小体と着色成分を含有しない結晶性ガラスを混合して用いる場合、その混合比は特に限定されず、目的とする結晶化ガラス物品の模様に応じて適宜選択すればよい。例えば、（組成に着色成分を含有する結晶性ガラス小体）：（組成に着色成分を含有しない結晶性ガラス小体）の比が、5：95～95：5であることが好ましく、10：90～90：10であることがより好ましく、30：70～70：30であることが更に好ましい。

【0054】

本発明の結晶化ガラス物品は、別の形態として、ガラス小体を集積し、熱処理により融

10

20

30

40

50

着一体化させてなり、 $30 \sim 380^{\circ}\text{C}$ における線熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下であることを特徴とする。線熱膨張係数を $30 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以下とした理由及び好ましい範囲は前記と同様である。なお、下限については特に限定されないが、低すぎる場合は $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の量が過剰となり、ガラスの流動を阻害する傾向があるため、現実的には $0 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上、更には $5 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上である。

【0055】

次に、本発明の結晶化ガラス物品の製造方法について説明する。

【0056】

本発明の結晶化ガラス物品の製造方法は、耐火性型枠に結晶性ガラス小体を集積し、結晶性ガラス小体の軟化点以上の温度で熱処理を行い、融着一体化かつ結晶化させることを特徴とする。ここで、結晶性ガラス小体としては、既に結晶が一部析出したガラス小体を使用しても構わない。又、結晶性ガラス小体に金属酸化物粉末又は無機顔料粉末を混合、付着させた後に、耐火性型枠に集積することにより、得られる結晶化ガラス物品において、各結晶化ガラス小体界面に着色層を現出させることが可能となる。

【0057】

結晶性ガラス小体を作製する方法として、溶融したガラスを水中に流し込み、熱衝撃によって粉碎（水砕）したガラス、又は板状（例えば、厚さ 5mm 以下）に成形したガラスをアルミナ製のミルによって粉碎した後、篩にて分級する方法が挙げられる。

【0058】

得られた結晶性ガラス小体の粒度、形状は特に限定されず、任意に選択することにより、それに応じた模様が得られる。ただし、次に述べる理由により、結晶性ガラス小体の粒度は $0.1 \sim 20\text{mm}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10\text{mm}$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 5\text{mm}$ であることが更に好ましい。結晶性ガラス小体の粒度が 0.1mm より小さくなると作業性に問題が出るとともに模様が出来難くなる。一方、結晶性ガラス小体の粒度が 20mm より大きくなると金属酸化物粉末又は無機顔料粉末との混合が困難になり、着色が不充分になりやすい。

【0059】

結晶性ガラスと金属酸化物粉末又は無機顔料粉末の混合は、V型混合機、コンクリートミキサーなどの公知の方法により行うことができる。なお、ポリビニルアルコールなどのバインダーを適宜添加しても構わない。

【0060】

焼成の際に用いる耐火性型枠の材質としては、前記焼成温度以上の耐熱性を有しているものであれば特に限定されず、例えば、ムライト・コーゼライト、石膏型、 SiC 等が挙げられる。

【0061】

なお、耐火性型枠は、セラミックファイバーシート、アルミナシートなどの離型材を備えてなることが好ましい。

【0062】

本発明の結晶化ガラス物品は主にガスレンジのガラストッププレート及び厨房設備の天板等に使用するために、表面の平滑性が要求される。そのような観点から、焼成温度は、結晶性ガラス小体の軟化点以上、好ましくはガラスの粘度が $10^{4.5} \sim 10^{5.5}$ ポイズ（即ち、 $10^{4.5} \sim 10^{5.5} \text{dPa} \cdot \text{s}$ ）を示す温度域で焼成される。具体的には、結晶性ガラスの種類にもよるが、焼成温度は 1100°C 以上であることが好ましく、 1200°C 以上であることがより好ましい。又、焼成窯の限定及び燃料コストを考慮すると焼成温度は 1300°C 以下であることが好ましい。

【0063】

その後、好ましくは1時間に 200°C 以下、より好ましくは1時間に 150°C 以下の速度で冷却することにより、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶が析出結晶含量として $20 \sim 70$ 質量%であり、好ましくは5質量%以下のガーナイト結晶を含む結晶化ガラスとすることが可能となる。冷却速度が1時間に 200°C より速くなると結晶の析出が安定

せず、その結果、得られる結晶化ガラス物品の線熱膨張係数の値が不安定になり易い。

【実施例】

【0064】

(実施例1)

(a) 結晶性ガラス物品の製造

表1に示す組成を有するように調合したガラス原料を1650℃で12時間溶融し、この溶融ガラスを水中に投入し、結晶性ガラス小体とした。この結晶性ガラスの線熱膨張係数をDILATO法にて測定したところ $40 \times 10^{-7} / K$ で、転移温度は680℃であった。粘度については、平行板式粘度計により $10^4 \cdot 5$ 及び $10^5 \cdot 5$ ポイズの粘度における温度を測定したところ、 $10^4 \cdot 5$ ポイズでは1280℃、 $10^5 \cdot 5$ ポイズでは1080℃であった。

10

【0065】

得られた結晶性ガラス小体を篩にて粒度1.0～5mmに分級し、ザラメ状の結晶性ガラス小体を得た。この結晶性ガラス小体100質量部に対して、金属酸化物である酸化コバルト粉末0.1質量部を調合し軽く混合し、バインダーとしてポリビニルアルコールを少量添加した後によく混合した。次に、アルミナシートを敷き詰めたムライト・コージェライト製の棚板上にアルミナ粉が塗布された内寸が450mm×650mm×深さ20mmの型枠を作製し、前記で得られた酸化コバルト粉末が表面に付着した結晶性ガラス小体5.6kgを均等に集積した。これは熱処理後に得られる結晶化ガラス板の厚さが約7mmになる量である。続いて、この状態でシャトルキルン（ガス炉）にて焼成した。焼成条件としては、1時間に100℃の速度で昇温、1250℃で1時間保持し、次に700℃まで1時間に100℃の速度で冷却し、その後炉冷することにより焼成体とし、結晶化ガラス物品を得た。得られた結晶化ガラス物品は、ガラス小体の界面に青色を呈しており、研磨面においては、ガラス小体の界面に青色層を有する網目模様を呈していた。

20

【0066】

得られた結晶化ガラス物品の結晶量を確認するために、前記結晶性ガラス小体の一部を耐火性の容器に集積した後に、前記と同様の焼成条件、冷却条件により結晶化ガラスを製造し、この結晶化ガラスについて理学製X線回折装置を用い、多重ピーク分離法により結晶析出量の測定を行った。その結果、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系のβ-石英固溶体が45質量%、ガーナイト結晶が4質量%析出していることが確認できた。

30

【0067】

(b) 結晶化ガラス物品の物性の測定

得られた結晶化ガラス物品の線熱膨張係数及びガラス転移温度については、Bruker AXS社製ディラトメータにて測定した。

【0068】

耐熱試験については、ハーマン製ガスビルトインコンロ（110-H551型）を用いて各試験体に標準装備を固定し、ハイカロリーバーナーにて、ガスフレイムをフルパワーで250mmサイズの鍋を載せた状態で30分間加熱したとき、破損しなかったものを合格、破損したものを不合格とした。なお、そのときの結晶化ガラス物品の最高温度は約230℃であった。又、その際の発生応力を、解析ソフト（ANSYS：構造解析）を用いてシミュレーションによる輻射伝熱解析を行って求めた。

40

【0069】

曲げ強度については、ASTM C880-78に準じた4点曲げ強度にて行った。

【0070】

以上の結果を表1に示す。

【0071】

(実施例2)

実施例1と同様の結晶性ガラス小体をアルミナボールミルにて粉碎後、篩にて粒度0.5～2.0mmに分級し、細粒のザラメ状結晶性ガラス小体を得た。この結晶性ガラス小体100質量部に対して、Si-Zr-Fe系の無機顔料粉末0.3質量部を実施例1と

50

同様に混合した後に、同様の焼成、冷却条件にて結晶化ガラス物品を得た。得られた結晶化ガラス物品は、ガラス小体の界面に淡い赤褐色を呈しており、研磨面においては、ガラス小体の界面に淡赤褐色層を有する網目模様を呈していた。

【0072】

得られた結晶化ガラス物品について、実施例1と同様に物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0073】

(実施例3)

実施例1と同様の結晶性ガラス小体について、無機顔料粉末を添加しない状態で実施例1と同様に集積し焼成を行い、模様のない白色結晶化ガラス物品を得た。なお、得られた結晶化ガラス物品の研磨面においては、各結晶化ガラス小体とその界面で互いに融着している状態が観察された。

【0074】

得られた結晶化ガラス物品について、実施例1と同様に物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0075】

(実施例4)

表1に示すように、組成に酸化コバルトを0.05%含有するように調合したガラス原料を用いて、実施例1と同様の方法にて濃い青色の結晶性ガラス小体を得た。この結晶性ガラス小体と実施例1で得られた結晶性ガラス小体を4:6の重量比で混合した混合ガラス小体を用いて、実施例1と同様の条件にて焼成、冷却処理を行い、結晶化ガラス物品を得た。得られた結晶化ガラス物品は、青色に着色した結晶化ガラス小体と白色の結晶化ガラス小体が混在し、斑模様を呈していた。

【0076】

得られた結晶化ガラス物品について、実施例1と同様に物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0077】

(比較例1)

表1に示す組成を有するように調合したガラス原料を1550℃で12時間溶融し、この溶融ガラスを水中に投入し、結晶性ガラス小体とした。この結晶性ガラスの線熱膨張係数をDILATO法にて測定したところ $7.2 \times 10^{-7} / K$ で、転移温度は580℃であった。粘度については、平行板式粘度計により 10^4 及び 10^5 ポイズの粘度における温度を測定したところ、 10^4 ポイズでは1110℃、 10^5 ポイズでは1010℃であった。

【0078】

得られた結晶性ガラス小体を篩にて粒度0.5~2.0mmに分級し、ザラメ状の結晶性ガラス小体を得た。次に、Sn-Si-Ca-Cr-Zn系のスフェイン無機顔料粉末を、結晶性ガラス小体100質量部に対して1質量部添加し、軽く混合し、バインダーを少量添加した後によく混合した。次に、アルミナ粉を塗布したムライト・コーゼライト製の寸法が450mm×650mm×深さ20mmの型枠を作製し、前記で得られたスフェイン顔料が表面に付着した結晶性ガラス小体5.6kgを均等に集積した。続いて、この状態でシャトルキルンにて焼成した。焼成条件としては、1時間に100℃の速度で昇温し、1100℃で1時間保持し、次に1時間に100℃の速度で冷却し、その後炉冷することにより焼成体とし、鮮やかなピンク色を呈した模様入り結晶化ガラス物品を得た。

【0079】

得られた結晶化ガラス物品の結晶量を確認するために、前記結晶性ガラス小体の一部を耐火性の容器に集積した後に、前記と同様の焼成及び冷却条件にて結晶化ガラスを得た。この結晶化ガラスは、X線回折測定の結果、結晶析出量は約30%質量であり、析出結晶がβ-ウォラストナイト($CaO \cdot SiO_2$)であることが確認できた。

【0080】

得られた結晶化ガラス物品について、実施例 1 と同様に物性の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0081】

(比較例 2)

表 1 に示す組成を有するように調合したガラス原料を 1550℃で 12 時間溶融し、この溶融ガラスをロールにて 5 mm の厚さに板状に成形し、結晶性ガラス板とした。この結晶性ガラスの線熱膨張係数を D I L A T O 法にて測定したところ $69 \times 10^{-7} / K$ であった。粘度については、平行板式粘度計により 10^4 及び 10^5 ポイズの粘度における温度を測定したところ、 10^4 ポイズでは 1115℃、 10^5 ポイズでは 1060℃であった。

10

【0082】

得られた結晶性ガラス板を、アルミナ粉を塗布したムライト・コージェライト製棚板の上に設置した。この状態でローラーハースキルンにて焼成した。焼成条件としては、1 時間に 100℃の速度で昇温し、1070℃で 1 時間保持し、次に 1 時間に 100℃の速度で冷却し、その後、炉冷することにより焼成体とし、淡い青色を呈した模様の無い結晶化ガラス板物品を得た。

【0083】

得られた結晶化ガラス板物品の結晶量を確認するために、前記結晶性ガラス板の一部を耐火性棚板に設置し、前記と同様の焼成及び冷却条件にて結晶化ガラスを得た。この結晶化ガラスは、X 線回折測定の結果、結晶析出量は約 13 質量%であり、析出結晶がフォルステナイト ($2 MgO \cdot SiO_2$) とガーナイトであることが確認できた。

20

【0084】

得られた結晶化ガラス物品について、実施例 1 と同様に物性の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0085】

【表 1】

		実 施 例					比 較 例	
		1	2	3	4		1	2
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	67	67	67	67	66.95	61.6	50.7
	Al ₂ O ₃	18	18	18	18	18	6	17
	Li ₂ O	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	—	—
	K ₂ O	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2	1.9
	Na ₂ O	—	—	—	—	—	4	7.5
	ZrO ₂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.4
	TiO ₂	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	—	3.3
	ZnO	3	3	3	3	3	6	4
	MgO	1	1	1	1	1	—	5.4
	CaO	—	—	—	—	—	15	0.3
	BaO	1	1	1	1	1	5	—
	B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	8.4
	SnO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
	Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.4	—
	CoO	—	—	—	—	0.05	—	0.1
計		100	100	100	100	100	100	100
金属氧化物粉末 (重量部)		0.1	—	—	—	—	—	—
無機顔料粉末 (重量部)		—	0.3	—	—	—	0.8	—
焼成温度 (℃)		1250	1250	1250	1250		1100	1075
外観模様		白生地に 青色網目 模様	白生地に 淡赤褐色 網目模様	白生地	白生地と淡青 生地の斑模様		ピンク色 生地	淡青色 生地
析出結晶		L・A・S 45質量% Z・A 4質量%	L・A・S 45質量% Z・A 4質量%	L・A・S 45質量% Z・A 4質量%	L・A・S 45質量% Z・A 4質量%		CaO・SiO ₂	2MgO・ SiO ₂ Z・A
結晶量 (質量%)		50	50	50	50		30	13
ガラス転移温度 (℃)		740	740	740	740		580	570
線熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/K$)		11	11	11	11		62	73
発生応力 (MPa)		9	9	9	9		70	83
耐熱試験		合格	合格	合格	合格		不合格	不合格
曲げ強度 (MPa)		53	53	53	53		41	55

※表中、「L・A・S」はLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系のβ-石英固溶体、「Z・A」はガーナイト結晶を示す。

【0086】

表1から明らかなように、実施例1～4においては、良好な耐熱性及び強度を有し、かつ優れた意匠性を有する結晶化ガラス物品を得ることができた。一方、比較例の結晶化ガラス物品は、耐熱性及び強度に劣り、調理器用トッププレートとしては適さなかった。

【0087】

(実施例5～11)

(a) 結晶性ガラス試料の製造

表2に示すガラス組成を有するように調合した原料を均一に混合した後、白金坩堝を用いて1600～1650℃で12時間溶融した。溶融したガラスを水中に投入し、結晶性ガラス小体を作製した。

【0088】

得られた結晶性ガラス小体を篩にて粒度0.5～2.0mmに分級し、細粒のザラメ状結晶性ガラス小体を得た。この結晶性ガラス小体を、アルミナシートを敷き詰めた耐火性

容器内に均等に集積し、この状態で電気炉にて焼成することにより結晶化ガラス試料を得た。焼成条件としては、 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度で昇温し、表2の所定の焼成温度で1時間保持した後、所定の冷却速度で室温まで冷却した。

【0089】

(b) 結晶化ガラス試料の特性

得られた結晶化ガラス試料の特性を表2に示す。各特性は、以下の通りに評価した。

【0090】

各結晶化ガラス試料の $30\sim 380^{\circ}\text{C}$ における平均線熱膨張係数、ガラス転移温度及び屈伏温度は、ディラトメータ (Br u k e r A X S 製 T D 5 0 1 0) を用いて測定した。

10

【0091】

各結晶化ガラス試料における析出結晶の解析は、X線回折装置 (リガク製 R I N T 2 1 0 0) を用いて行なった。

【0092】

各結晶化ガラス試料における結晶の析出状態は、走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ製 S - 4 3 0 0 S E) を用いて観察した。結晶粒子とマトリクスガラスのコントラストを明瞭にするため、結晶化ガラス試料の破断面をフッ酸 ($2\text{質量}\% - 25^{\circ}\text{C}$) で4分間エッチングした。又、結晶相及びマトリクスガラスの組成 (Liを除く) は、本走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分析装置 (堀場製作所製 E M A X E n e r g y E X - 2 5 0) を用いて分析した。析出結晶の平均粒子径は、無作為に選んだ観察領域の電子顕微鏡画像における結晶の粒子径を画像処理システム (三谷商事製 W i n R o o f V e r . 5) を用いて計測し、その平均値を求めることにより決定した。体積結晶化度 (vol%) は、その画像解析結果から求められた結晶相の面積割合を体積割合に換算することにより決定した。

20

【0093】

(c) マトリクスガラスと結晶の平均線熱膨張係数の差

下記の手順によって算出されるマトリクスガラスと結晶各々の平均線熱膨張係数から両者の差を算出した。

【0094】

(結晶相の平均線熱膨張係数)

30

まず、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系結晶中の SiO_2 量 x (モル%) を以下の手順により決定した。 β -石英固溶体及び β -スポジュメン固溶体結晶中の SiO_2 量と結晶格子における特定の面間隔との間には、比例関係が成立することが報告されている (日本化学会誌 (1974年)、505-510頁、及び、Japan Analyst Vol. 22 (1973年)、745-751頁)。これより、 β -石英固溶体及び β -スポジュメン固溶体結晶における SiO_2 量 x (モル%) は、それぞれ下記の式で表すことができる。

【0095】

β -石英固溶体： $x = (0.1004 - d(406)) / 6.752 \times 10^{-5}$

β -スポジュメン固溶体： $x = (0.1286 - d(217)) / 1.009 \times 10^{-4}$

40

【0096】

ここで、 $d(406)$ 及び $d(217)$ は、それぞれ β -石英固溶体 (六方晶) 及び β -スポジュメン固溶体 (正方晶) の結晶格子における (406) 面及び (217) 面の面間隔 (nm) を表す。

【0097】

又、 x は下記の関係式を用いることにより、結晶組成を $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ と表した場合のモル比 n に換算することができる。

【0098】

$$n = 2x / (100 - x)$$

【0099】

50

X線回折法によって求めた $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の面間隔を用いて、上記の式から各結晶相における SiO_2 量 x (モル%) 及び SiO_2 のモル比 n を決定した。

【0100】

続いて、以下の手順によって $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の平均線熱膨張係数を決定した。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶の線熱膨張係数は、結晶中の SiO_2 のモル比 n と相関関係があることが報告されている (Glastech. Ber. 40 (1967年)、385頁、及び、J. Amer. Ceram. Soc. 51 (1968年)、651頁)。これより、 β -石英固溶体及び β -スポジュメン固溶体結晶の平均線熱膨張係数と SiO_2 のモル比 n との関係はそれぞれ下記の式で表される。

10

【0101】

β -石英固溶体：

$n < 3$ の場合

$$(\text{平均線熱膨張係数}) = (84.131n - 218.18) \times 10^{-7}$$

$3 \leq n \leq 10$ の場合

$$(\text{平均線熱膨張係数}) = -11.5 \times 10^{-7}$$

$10 < n < 14$ の場合

$$(\text{平均線熱膨張係数}) = (40.115n - 403.28) \times 10^{-7}$$

【0102】

β -スポジュメン固溶体：

$4 \leq n \leq 7$ の場合

$$(\text{平均線熱膨張係数}) = (-0.0581n^3 + 1.3829n^2 - 12.284n + 37.632) \times 10^{-7}$$

20

【0103】

前記X線回折法によって決定した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶における SiO_2 のモル比 n を用いて、上記の式から結晶相の平均線熱膨張係数を決定した。

【0104】

(マトリクスガラスの平均線熱膨張係数)

まず、マトリクスガラスの組成を決定するために、結晶化ガラスの体積結晶化度、及び結晶相とマトリクスガラスの密度から質量結晶化度を算出した。ここで、結晶相の密度としては、粉末X線回折データファイル(ICDD)に報告されている類似のモル比 n を有する結晶の密度を用いた。又、マトリクスガラスの密度としては、結晶化ガラスの前駆体である結晶性ガラスの密度を用いた。

30

【0105】

次いで、結晶性ガラスの各成分含有量(モル%)から結晶相の各成分含有量(モル%)を差し引くことによって、残存しているマトリクスガラスの各成分含有量(モル%)を決定した。ここで、エネルギー分散型X線分析の結果から、組成中の TiO_2 と ZrO_2 は結晶相とマトリクスガラスに等モル量分配し、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 以外のその他の成分は全てマトリクスガラスに分配した。分配計算の際には、結晶相の質量%が前記の質量結晶化度と一致するように Li_2O 及び Al_2O_3 の含有量を決定した。

40

【0106】

続いて、マトリクスガラスの平均線熱膨張係数を以下の手順により決定した。ガラスの線熱膨張係数と組成の間には加成則が成立することが知られており、各ガラス構成成分の加成因子も報告されている (GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY 9、Mathematical Approach to Glass、chapter 15-16)。

【0107】

前記手順により決定したマトリクスガラスの組成を用いて、前記文献に記載の手順 (Appen又はGan-Fu-Siの方法) に従い、マトリクスガラスの平均線熱膨張係数を決定した。なお、本手法で算出される結晶性ガラスの線熱膨張係数は、 $\pm 1.5 \times 10$

50

$-7/K$ 以内の精度で実測値と一致することを確認した。

【0108】

以上の手順により求めた結晶相及びマトリクスガラスの平均線熱膨張係数から、両者の差を決定した。

【0109】

(d) 結晶化ガラスの平均線熱膨張係数理論値

結晶化ガラスの平均線熱膨張係数理論値は、結晶及びマトリクスガラスの平均線熱膨張係数と体積結晶化度を用いて加減則に基づき下記の式により算出した。

【0110】

(平均線熱膨張係数理論値) = ((体積結晶化度) × (結晶の平均線熱膨張係数) + (100 - (体積結晶化度)) × (マトリクスガラスの平均線熱膨張係数)) / 100

【0111】

【表2】

(質量%)		実 施 例						
		5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂		66.3	66.3	66.3	68.4	66.3	66.3	66.3
Al ₂ O ₃		18.4	18.4	18.4	19.7	18.4	18.4	18.4
Li ₂ O		5.0	5.0	5.0	3.2	5.0	3.3	2.4
K ₂ O		2.5	2.5	2.5	2.6	4.5	5.7	2.5
MgO		2.0	2.0	2.0	1.8	2.0	1.0	1.0
BaO		4.1	4.1	4.1	4.1	2.1	3.6	1.0
ZnO								3.1
ZrO ₂		1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5
TiO ₂								3.6
SnO ₂		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
主 結 晶 相		β-スズメン 固溶体	β-スズメン 固溶体	β-スズメン 固溶体	β-スズメン 固溶体	β-スズメン 固溶体	β-スズメン 固溶体	β-石英固溶体
主 結 晶 相 n (Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·nSiO ₂)		5.0	5.0	5.0	6.1	4.7	5.1	7.0
結 晶 平 均 粒 径 (μm)		20	15	12	10	5	10	80
結 晶 化 度	(体積%)	45	45	45	41	43	29	46
	(質量%)	48	48	48	47	45	32	46
平均線熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /K)	主結晶相	3.5	3.5	3.5	1.0	4.5	3.4	-11.5
	マトリクス ガラス	63.2	63.1	63.2	47.3	72.3	63.5	38.9
マトリクスガラスと主結晶相の 平均線熱膨張係数の差 (×10 ⁻⁷ /K)		59.7	59.6	59.7	46.3	67.8	60.1	50.4
ガラス転移温度 (°C)		630	630	630	740	640	690	720
屈伏温度 (°C)		760	760	760	900	770	800	900
結 晶 化 ガラス 平均線熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /K)	理 論 値	36.3	36.3	36.3	26.5	44.5	38.9	18.3
	実 測 値	1.4	9.1	16.2	6.5	25.6	17.1	12.1
焼 成 温 度 - 時 間 (冷却速度)		1280°C-1h (30°C/h)	1280°C-1h (100°C/h)	1280°C-1h (300°C/h)	1280°C-1h (100°C/h)	1200°C-1h (30°C/h)	1175°C-1h (30°C/h)	1250°C-1h (30°C/h)

【0112】

実施例5～11の結晶化ガラス試料は、主結晶としてβ-スズメン固溶体又はβ-石英固溶体が析出していた。主結晶の平均粒子直径は、β-スズメン固溶体の場合が5～20 μm、β-石英固溶体の場合が80 μmであった。さらに、マトリクスガラスと

結晶の30～380℃における平均線熱膨張係数の差が $46.3 \times 10^{-7} \sim 67.8 \times 10^{-7} / \text{K}$ でいずれも $35 \times 10^{-7} / \text{K}$ 以上であるために、 $1.4 \times 10^{-7} \sim 25.6 \times 10^{-7} / \text{K}$ という低い線熱膨張係数を示した。これらの線熱膨張係数は、結晶及びマトリクスガラスの平均線熱膨張係数と体積分率を用いて加成的に算出される線熱膨張係数よりも低かった。屈伏温度は、いずれの試料においても900℃以下であり、加熱による曲げ加工が可能であった。

【0113】

(比較例3及び4)

表2に示す組成を有するように調合したガラス原料を1550℃で12時間溶融した後、この溶融ガラスを水中に投入することによって結晶性ガラス小体を作製した。

10

【0114】

得られた結晶性ガラス小体を篩にて粒度0.5～2.0mmに分級し、ザラメ状の結晶性ガラス小体を得た。この結晶性ガラス小体を、アルミナシートを敷き詰めた耐火性容器内に均等に集積し、この状態で電気炉にて焼成することにより結晶化ガラス試料を得た。焼成条件としては、120℃/hの速度で昇温後、表1における所定の焼成温度で1時間保持し、次に120℃/hの速度で室温まで冷却した。得られた結晶化ガラス物品について、実施例5～10と同様に特性評価を行った。なお、析出したβ-ウォラストナイト結晶(CaSiO_3)の平均線熱膨張係数としては文献値を適用した。結果を表3に示す。

【0115】

【表 3】

(質量%)		比 較 例	
		3	4
SiO ₂		61.7	61.7
Al ₂ O ₃		6.3	6.3
B ₂ O ₃		0.3	0.3
Li ₂ O		0.5	0.5
Na ₂ O		3.3	3.3
K ₂ O		1.9	1.9
CaO		16.3	16.3
BaO		4.0	9.7
ZnO		5.7	
計		100.0	100.0
主 結 晶 相		β-ウォラストナイト	β-ウォラストナイト
結晶平均粒径 (nm)		1~5	1~5
結 晶 化 度	(体積%)	30	30
	(質量%)	31	31
平均線熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/K$)	主結晶相	65	65
	マトリクス ガラス	61	62
マトリクスガラスと主結晶相の 平均線熱膨張係数の差 ($\times 10^{-7}/K$)		-4	-3
ガラス転移温度 (°C)		560	560
屈 伏 温 度 (° C)		650	650
結晶化ガラス 平均線熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/K$)	理 論 値	62.2	63.1
	実 測 値	63.5	66.0
焼成温度－焼成時間 (冷却速度)		1080℃-1h (120℃/h)	1130℃-1h (120℃/h)

10

20

30

【0116】

比較例 3 及び 4 では、主結晶として β-ウォラストナイト結晶が約 30 質量%析出していた。比較例 3 及び 4 では、主結晶の 30~380℃における平均線熱膨張係数が $65 \times 10^{-7}/K$ で大きく、かつマトリクスガラスと結晶の 30~380℃における平均線熱膨張係数の差が $35 \times 10^{-7}/K$ よりも小さいために、低膨張の結晶化ガラス物品は得られなかった。又、比較例 3 及び 4 における結晶化ガラス物品の線熱膨張係数は $60 \times 10^{-7}/K$ で $30 \times 10^{-7}/K$ よりも大きいために熱的耐久性が低かった。

【産業上の利用可能性】

40

【0117】

本発明の結晶化ガラス物品は、調理器用トッププレート、特にガスコンロトッププレート、厨房器具天板、テーブルトップ等の厨房設備装飾材や、その他の各種内外装材として好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB01 DA06 DA07 DB04 DC01 DC02 DC03 DD01 DD02
DE01 DE02 DE03 DF01 EA03 EB01 EB02 EB03 EC03 ED01
ED02 ED03 EE01 EE02 EE03 EF01 EG01 EG02 EG03 FA01
FA10 FB01 FB02 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM01 MM12 NN30 QQ10 QQ20